(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 22. September 2005 (22.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2005/087716 A1

 $(51) \ \ Internationale\ Patentklassifikation^7 : \qquad C07C\ 267/00$

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/050119

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. Januar 2005 (13.01.2005)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2004 011 791.8 9. März 2004 (09.03.2004) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DEGUSSA AG [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SPYROU, Emmanouil [GR/DE]; Max-Reger-Strasse 23, 46282 Dorsten (DE). EIKEMPER, Bernhard [DE/DE]; Stenkhoffstrasse 125, 46240 Bottrop (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: DEGUSSA AG; Intellectual Property Management, Patente + Marken, Bau 1042 PB 15, 45764 Marl (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF SUBSTANCES COMPRISING CARBODIIMIDE GROUPS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CARBODIIMIDGRUPPEN AUFWEISENDEN SUBSTANZEN
- (57) Abstract: The invention relates to a method for the production of substances comprising carbodiimide groups.
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbodiimidgruppen tragenden Substanzen.



Verfahren zur Herstellung von Carbodiimidgruppen aufweisenden Substanzen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbodiimidgruppen tragenden Substanzen.

5

Carbodiimidgruppen tragende Substanzen sind als Vernetzer für Carbonsäuregruppen tragende Polymere gut geeignet. Sie werden daher unter anderem für die Vernetzung von carboxylhaltigen Latices eingesetzt (US 4 419 294, US 482 063). Außerdem finden sie Einsatz als Feuchtigkeitsfänger in Reaktivsystemen.

10

15

Die Herstellung von Carbodiimidgruppen aus Isocyanaten ist bekannt und beispielsweise in US 2 840 589 und US 2 941 966 beschrieben worden. Allen gängigen Verfahren heutzutage ist gemein, dass als Katalysatoren Verbindungen des Phosphors verwendet werden, wie z. B. 1-Methyl-phospholen-1-oxid. Solche Phosphorverbindungen sind toxisch und häufig auch kanzerogen. Die Herstellung sowie der Einsatz solcher toxischen Phosphorverbindungen stellt ein arbeitshygienisches Problem dar.

Aufgabe der Erfindung war es daher, aus Isocyanaten carbodiimidgruppenhaltige Substanzen herzustellen, ohne auf giftige oder kanzerogene Katalysatoren zurückgreifen zu müssen.

20

Überraschend konnte diese Aufgabe gelöst werden durch ein Verfahren unter Verwendung von Wasser und/oder Wasser enthaltenden oder abgebenden Stoffen, und/oder Aminen und/oder Harnstoffen, als Katalysatoren.

- 25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Carbodiimid tragenden Substanzen aus Isocyanaten unter Verwendung von Wasser und/oder Wasser enthaltenden oder abgebenden Stoffen, und/oder Aminen und/oder Harnstoffen, als Katalysatoren.
- 30 Bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Carbodiimid tragenden Substanzen aus Isocyanaten erhalten durch Umsetzung einer Mischung

aus

- A) mindestens einer Ausgangsverbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe,
- B) mindestens einem Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus A) und B), ausgewählt aus
- 5 1. Wasser,
 - 2. Wasser enthaltenden und/oder Wasser abgebenden Stoffen,
 - 3. primären und/oder sekundären Aminen,
 - 4. Harnstoffen mit der Struktur R¹-NH-CO-NR³R³, wobei R¹, R² und R³ gleiche oder verschiedene Reste mit 1 bis 15 Kohlenstoffatome oder H bedeuten,
- 10 C) gegebenenfalls einen oder mehrere Co-Katalysatoren aus der Gruppe der metallhaltigen Substanzen in einer Menge von 0,00001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A) und B),

wobei die Mischung aus A), B) und gegebenenfalls C) 5 Minuten bis 12 Stunden bei einer 15 Temperatur von 120 bis 300 °C und bei Drücken zwischen 1 und 25 bar gehalten wird.

Erfindungsgemäß können als Komponente A) alle Isocyanat tragenden Substanzen eingesetzt werden, wie z.B. Cyclohexylisocyanat, Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2-Methylpentandiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethyl-20 hexamethylendiisocyanat/2,4,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat (TMDI), Norbornan-(NBDI). Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), Diisocyanatomethylbenzen, insbesondere das 2,4- und das 2,6-Isomere und technische Gemische beider Isomeren (TDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) und Dicyclohexylmehtyldiisocyanat (H12MDI). Bevorzugt werden IPDI, HDI und H12MDI verwendet. Auch Derivate der vorstehenden Isocyanate, wie z. B. Isocyanurate, Uretdione, Allophanate und/oder Biurete sind geeignet. 25

Als Katalysatoren B) kommen alle Substanzen in Frage, die entweder Wasser enthalten oder während der Umsetzung Wasser freisetzen.

30 In Frage kommen als Katalysatoren B1) Wasser sowie B2) Wasser enthaltende und Wasser abgebende Stoffe, wie z. B. anorganische Verbindungen mit Kristallwasser, Molekularsiebe,

3

Ionenaustauscher, wasserhaltige Polymergele, wie z. B. Superabsorber.

Als Katalysatoren B3) sind primäre oder sekundäre Amine, wie z. B. Cyclohexylamin, Methylamin, Ethylamin, Butylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin geeignet. Besonders bevorzugt werden sekundäre Amine, wie z.B. Cyclohexylamin.

5

Als Harnstoffe B4) sind alle Verbindungen mit der Struktur R¹-NH-CO-NR²R³, einsetzbar, wobei R¹, R² und R³ gleiche oder verschiedene Reste mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder H bedeuten. Insbesondere können die Reste R¹ bis R³ gleichzeitig oder unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Cyclohexyl bedeuten, wobei die homologe Reihe bis zu Alkylresten mit 15 Kohenstoffatomen fortzuführen ist. Es können auch Harnstoffe mit aromatischen Resten eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Dicyclohexylharnstoff.

Als Wasser enthaltende Stoffe sind zum Beispiel Molekularsiebe besonders gut geeignet. Molekularsiebe sind chemisch gesehen Zeolithe. Zeolithe ist laut Römpps Chemie Lexikon (Thieme Verlag, Stuttgart, 1999) eine "abgeleitete Bezeichnung für eine weit verbreitete Gruppe von kristallinen Silicaten, und zwar von wasserhaltigen Alkali- bzw. Erdalkali-Alumosilicaten (ähnlich Feldspäten) der allgemeinen den Formel $M_2/_2O \times Al_2O_3 \times xSiO_2 \times yH_2O$, wobei M = ein- oder mehrwertiges Metall (meist ein Alkalioder Erdalkali-Kation), H oder NH₄ u. a., z = Wertigkeit des Kations, x = 1.8 bis ca. 12 und y = 0 bis ca. 8. Das stöchiometrische Verhältnis von SiO₂ zu Al₂O₃ (Modul) ist eine wichtige Kenngröße der Zeolithe. Charakteristisch für die meisten Zeolithe ist, dass sie ihr Wasser beim Erhitzen stetig und ohne Änderung der Kristallstruktur abgeben und andere Verbindungen anstelle des entfernten Wassers aufnehmen." Zeolithe können im Chemikalienhandel (z. B. Aldrich) unter der Bezeichnung Molekularsiebe bezogen werden.

25

Als Co-Katalysatoren C) eignen sich metallhaltigen Substanzen, vor allem solche auf Basis Zinn, Zink und Wismut, wie z.B. Zinn(II)chlorid, Dibutylzinndilaurat, Zinkoctoat, Zinkacetylacetonat und Wismut-neo-dodecanoat. Besonders bevorzugt wird Zinn(II)chlorid. Solche Co-Katalysatoren werden in Mengen von 0,00001 bis 1 % eingesetzt.

30

Das Verfahren läuft so ab, dass zunächst alle Komponenten A), B) und gegebenenfalls C) bei

Raumtemperatur miteinander vermischt werden. Im Falle von festen Isocyanaten wird eine Mischungstemperatur oberhalb des Schmelzpunkts gewählt. Daraufhin wird die Mischung auf eine Temperatur zwischen 120 und 300 °C gebracht und 5 Minuten bis 12 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Bevorzugt werden Temperaturen zwischen 200 und 250 °C und Reaktionszeiten zwischen 1 und 6 Stunden. Gegebenenfalls kann diese Reaktion auch in einem Druckbehälter bei Drücken zwischen 1 und 25 bar durchgeführt werden. Nach vollendeter Reaktion kann gegebenenfalls nicht umgesetzte Komponente A) durch geeignete Trennverfahren abgetrennt werden. In Frage kommen dabei destillative Verfahren, vor allem Kurz- und Dünnschichtdestillationen.

10

Im Folgenden wird die Erfindung durch experimentelle Beispiele näher erläutert, ohne sie damit einzuschränken.

Beispiele

15

Als Einsatzstoffe werden folgende Komponenten verwendet:

Einsatzstoffe	Hersteller
Cyclohexylisocyanat	Aldrich
Cylohexylamin	Aldrich
Dicyclohexylaminharnstoff	Aldrich
Molekularsieb (0,5 nm)	Merck, Perlform 2 mm
Zinn(II)chlorid	Aldrich
Dicyclohexylcarbodiimid	Aldrich

Allgemeine Versuchsdurchführung

20

Die Einsatzstoffe werden bei Raumtemperatur vermischt und dann in einem Autoklaven 4 Stunden bei 230 °C gehalten. Danach wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Hilfe der Gaschromatographie untersucht.

Angaben in Gew.-%

	1	2	3	4	5	V1*	V2*
Cyclohexylisocyanat	99,9	99,7	99,5	95,0	99,9	100	100
Wasser	0,1				0,1		
Cyclohexylamin		0,3					
Dicyclohexylaminharnstoff		-	0,5				
Molekularsieb (0,5 nm)				5,0			
Zinn(II)chlorid					0,004		0,004
Analyse des Reaktionsprodukts:	1						
Dicyclohexylcarbodiimid	15,9	9,6	8,9	30,8	21,5	3,4	4,3
(GC, Flächen-%)							

^{*} Dies sind nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele.

Patentansprüche:

5

15

20

30

- 1. Verfahren zur Herstellung von Carbodiimid tragenden Substanzen aus Isocyanaten unter Verwendung von Wasser und/oder Wasser enthaltenden oder abgebenden Stoffen, und/oder Aminen und/oder Harnstoffen, als Katalysatoren.
- 2. Verfahren zur Herstellung von Carbodiimid tragenden Substanzen aus Isocyanaten erhalten durch Umsetzung einer Mischung aus
 - A) mindestens einer Ausgangsverbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe,
- B) mindestens einem Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus A) und B), ausgewählt aus
 - 1. Wasser,
 - 2. Wasser enthaltenden und/oder Wasser abgebenden Stoffen,
 - 3. primären und/oder sekundären Aminen,
 - 4. Harnstoffen mit der Struktur R¹-NH-CO-NR³R³, wobei R¹, R² und R³ gleiche oder verschiedene Reste mit 1 bis 15 Kohlenstoffatome oder H bedeuten,
 - C) gegebenenfalls einen oder mehrere Co-Katalysatoren aus der Gruppe der metallhaltigen Substanzen in einer Menge von 0,00001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A) und B),

wobei die Mischung aus A), B) und gegebenenfalls C) 5 Minuten bis 12 Stunden bei einer Temperatur von 120 bis 300 °C und bei Drücken zwischen 1 und 25 bar gehalten wird.

- 3. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
- 25 dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente A) Cyclohexylisocyanat, Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2-Methylpentandiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat/2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat (TMDI), Norbornandiisocyanat (NBDI), Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), Diisocyanatomethylbenzen, insbesondere das 2,4- und das 2,6-Isomere und technische Gemische beider Isomeren (TDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) und Dicyclohexylmehtyldiisocyanat

7

(H12MDI) eingesetzt werden.

5

10

25

- Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass IPDI, HDI und/oder H12MDI eingesetzt werden.
- Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Isocyanurate, Uretdione, Allophanate und/oder Biurete als Isocyanate eingesetzt werden.
- Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass als Komponente B2) anorganische Verbindungen mit Kristallwasser, Molekularsiebe,
 Ionenaustauscher, wasserhaltige Polymergele, wie z. B. Superabsorber, eingesetzt werden.
- Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass als Amine B3) Cyclohexylamin, Methylamin, Ethylamin, Butylamin, Dimethylamin,
 Diethylamin, Dibutylamin eingesetzt werden.
 - Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Harnstoff B4) Dicyclohexylharnstoff eingesetzt wird.
 - Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Co-Katalysatoren C) auf Basis von Zinn, Zink und/oder Wismut eingesetzt werden.
- 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,

8

dass Zinn(II)chlorid, Dibutylzinndilaurat, Zinkoctoat, Zinkacetylacetonat und Wismutneo-dodecanoat allein oder in Mischungen eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No PCT/EP2005/050119

			101/612005	7030119
	FICATION OF SUBJECT MATTER C07C267/00			
	 International Patent Classification (IPC) or to both national classification SEARCHED 	ation and IPC		
	SEARCHED cumentation searched (classification system followed by classification	on symbols)		
IPC 7	C07C	,		
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are incl	uded in the fields sea	rched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practica	l, search terms used)	
EPO-In	ternal, WPI Data, BEILSTEIN Data			
c pocus	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rek	overt possesses		Relevant to claim No.
Category	Chatton of document, with indication, where appropriate, of the res	evant passages		Helevant to claim No.
A	US 2 840 589 A (SMELTZ KENNETH C) 24 June 1958 (1958-06-24) cited in the application)		1-10
	Spalte 1, Zeilen 35-40; Spalte 2, Beispiel;			
A	EP 0 628 541 A (BASF AKTIENGESELL 14 December 1994 (1994-12-14) claims 1-8; examples 1-4	SCHAFT)		1-10
Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	members are listed in	annex.
° Special ca	tegories of cited documents:	"T" later document put		
	ent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance	cited to understar	id not in conflict with th aid the principle or thec	
1	document but published on or after the international	invention "X" document of partic	ular relevance; the cla	aimed invention
"L" docume	ent which may throw doubts on priority claim(s) or	involve an inventi		ument is taken alone
citation	n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	document is com!	ered to involve an inve bined with one or more bination being obvious	entive step when the e other such docu-
"P" docume	ent published prior to the international filing date but	in the art. *&* document member	•	·
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of	lhe international searc	h report
3	May 2005	31/05/2	2005	
Name and n	nailing address of the ISA	Authorized officer		
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Kleider	nigg, O	
I	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	I	-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter	onal Appli	cation No
PCT/	EP2005	/050119

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2840589	Α	24-06-1958	NONE		
EP 0628541	<u></u>	14-12-1994	DE	4318979 A1	15-12-1994
			ΑT	151745 T	15-05-1997
			BR	1100151 A3	25-07-2000
			BR	9402198 A	07-03-1995
			DE	59402423 D1	22-05-1997
			EP	0628541 A1	14-12-1994
			ES	2099993 T3	01-06-1997
			JP	3573790 B2	06-10-2004
			JP	7017939 A	20-01-1995
			US	5597942 A	28-01-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal Int

A. KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07C267/00		
Nach der Int	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 7	ter Mindestprüfstoff (Klassifikalionssystem und Klassifikalionssymbo C07C	ole)	
	te aber nicht zum Mindestprüfsloff gehörende Veröffentlichungen, so		
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
EPO-In	ternal, WPI Data, BEILSTEIN Data		
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 840 589 A (SMELTZ KENNETH C) 24. Juni 1958 (1958-06-24) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeilen 35-40; Spalte 2, Beispiel;		1-10
Α	EP 0 628 541 A (BASF AKTIENGESELL 14. Dezember 1994 (1994-12-14) Ansprüche 1-8; Beispiele 1-4	.schaft)	1-10
entne entne	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehrnen	X Slehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffer aber ni "E" älteres I Anmak "L" Veröffen scheinr andere soll od ausgef "O" Veröffer eine Be	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist tilchung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer in im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ührt) utlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht stickung, die vor dem internationalen Ampeldedelum aber net het der den den der den besonderen betren bezieht ein vor dem internationalen Ampeldedelum aber net het den den den den den den den den betren betren eine den den den den den den den den den d	 *T* Spätere Veröffentlichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundellegenden Prinzips Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedet kann allein aufgrund dieser Veröffentlic erfinderischer Tätigkeit beruhend betre *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedet kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Absendedatum des internationalen Re 	worden ist und mit der rzum Verständnis des der oder der ihr zugrundellegenden itung, die beanspruchte Erfindung hung nicht als neu oder auf ichtet werden itung, die beanspruchte Erfindung wil beruhend betrachtet einer oder meheren anderen Verbindung gebracht wird und nahellegend ist
3	. Mai 2005	31/05/2005	
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmächtigier Bediensteter Kleidernigg, 0	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokum	ent	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US 2840589	Α	24-06-1958	KEINE			
EP 0628541	A	14-12-1994	DE	4318979 A1	15-12-1994	
			AT	151745 T	15-05-1997	
			BR	1100151 A3	25-07-2000	
			BR	9402198 A	07-03-1995	
			DE	59402423 D1	22-05-1997	
			EP	0628541 A1	14-12-1994	
			ES	2099993 T3	01-06-1997	
			JP	3573790 B2	06-10-2004	
			JP	7017939 A	20-01-1995	
			US	5597942 A	28-01-1997	